

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑩ Offenlegungsschrift
DE 196 16 570 A 1

⑤1 Int. Cl.⁶:
C 11 D 3/16
C 11 D 3/37
// C 08G 63/66

②1 Aktenzeichen: 196 16 570.9
②2 Anmeldetag: 25. 4. 96
④3 Offenlegungstag: 30. 10. 97

DE 196 16 570 A 1

⑦1 Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE
⑦4 Vertreter:
Kinzebach und Kollegen, 81679 München

⑦2 Erfinder:
Huff, Jürgen, Dr., 67281 Bissersheim, DE; Schornick,
Gunnar, Dr., 67271 Neuleiningen, DE; Jäger,
Hans-Ulrich, Dr., 67434 Neustadt, DE; Lux, Jürgen
Alfred, Dr., 67150 Niederkirchen, DE; Bröckel, Ulrich,
Dr., 67251 Freinsheim, DE; Löffler, Ulrich, Dr., 67125
Dannstadt, DE

⑤4 Vor exothermer Zersetzung durch Oxidation geschützte Waschmittelbestandteile

⑤7 Die vorliegende Erfindung betrifft Waschmittelbestandteile, umfassend:
a) mindestens einen schmutzablösenden amphiphilen Polyester;
b) mindestens ein Antioxidationsmittel, das ausgewählt ist unter Phenolen, Bisphenolen und Thiobisphenolen, die mit sterisch hindernden Gruppen substituiert sind, aromatischen Aminen, bevorzugt sekundäre aromatische Amine und substituierten p-Phenylendiaminen, Phosphin-, Phosphit- und Phosphonitverbindungen, Ester der 3,3'-Thiodipropionsäure, Reduktionen und Metallionen-Desaktivatoren und
c) einen Träger.

DE 196 16 570 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 09. 97 702 044/156

12/23

Die vorliegende Erfindung betrifft vor exothermer Zersetzung durch Oxidation geschützte Waschmittelbestandteile.

Oxidationsreaktionen von oxidierbaren organischen Materialien mit großen Oberflächen stellen sowohl in bezug auf den Wirkungsverlust der Inhaltsstoffe als auch in bezug auf Sicherheitsprobleme bei der Herstellung und Lagerung in Anwesenheit von Sauerstoff ein Problem dar. In bestimmten Fällen kann es besonders bei erhöhter Temperatur und anhaltendem Sauerstoffzutritt zu unkontrollierbaren exothermen Zersetzungen kommen. Solche Bedingungen treten insbesondere dann auf, wenn die organischen Materialien in Kombination mit Trägern eingesetzt werden, die große Oberflächen aufweisen. Mischungen von organischen Materialien mit anorganischen Trägern werden häufig z. B. zur Konfektionierung von Waschmitteln verwendet.

Die Verwendung von Antioxidationsmitteln zur Verhinderung oder Verzögerung von verschiedenen Oxidationsprozessen, wie z. B. der Autooxidation, bei einer Vielzahl von organischen Substraten ist bekannt, siehe beispielsweise Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, Weinheim, 5. Aufl, Bd. 3, S. 91 — 111.

Die NL-A-7411994 beschreibt die Verwendung von 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol als Antioxidationsmittel in enzymhaltigen Waschmitteln zur Erhöhung der Lagerstabilität. Die NL-A-6708730 beschreibt die Verwendung von 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-ditert-butyl-4-hydroxybenzyl)benzol zur Stabilisierung von Seifen gegen oxidative Zersetzung.

Die US-A-3,369,304 beschreibt die Stabilisierung von als waschaktive Substanzen verwendeten wasserlöslichen Alkyl(polyoxyalkylen)ethern und Waschmittelformulierungen, die diese Polyether enthalten, durch Antioxidantien vor dem oxidativen Zerfall infolge von Hitze und der Anwesenheit von Sauerstoff. Eine derartige Stabilisierung ist erforderlich, um die Polyether bzw. die Waschmittelformulierungen einer Sprühtrocknung unterziehen zu können, bei der derartige Bedingungen in der Regel auftreten. Als Antioxidantien werden sterisch gehinderte substituierte Phenole, Bisphenole, Thiobisphenole, aromatische Amine und substituierte Chinoline eingesetzt.

Die US-A-3,436,351 beschreibt Waschmittel auf Basis von Alkylbenzolsulfonaten, denen Antioxidantien zugesetzt werden, um die Hitze- sowie Farb- und Geruchsstabilität zu verbessern. Als Antioxidantien werden substituierte aromatische Amine, substituierte Phenole und Bisphenole in Kombination mit wasserlöslichen anorganischen Salzen verwendet. Das Verfahren dient sowohl zur Stabilisierung gegen erhöhte Temperaturen während der Herstellung als auch bei der Lagerung.

Moderne Waschmittel, besonders solche für Gewebe aus Synthefasern, wie z. B. Polyestern, enthalten im allgemeinen wasserlösliche Polymere mit vergrauungsinhibierender und/oder schmutzablösefördernder ("soil-release") Wirkung. Dazu zählen z. B. die in der US-A-3,369,304 offenbarten Polyoxyalkylenether, sowie die in der EP-A-0 219 048 beschriebenen Pfropfcopolymerisate aus Polyalkylenoxiden und Vinylacetat mit vergrauungsinhibierender Wirkung.

Copolyester aus Dicarbonsäureeinheiten, Alkylenglykoleinheiten und Polyalkylenglykoleinheiten sind bekannte, besonders wirksame schmutzablösende Wirkstoffe. Die DE 44 08 360 z. B. beschreibt ein Verfahren zur Herstellung schmutzlösender, schütt- und rieselfähiger Granulate, die Polymere mit Ethylenterephthalat- und Polyoxyethylenterephthalat-Gruppen enthalten. Die WO-A-95/21880 beschreibt Verfahren zur Herstellung amphiphiler Polyester mit Blöcken, die unter Verwendung aromatischer Dicarbonsäuren und Blöcken, die unter Verwendung aliphatischer Carbonsäuren hergestellt sind, und ihre Verwendung als Zusatz zu Waschmitteln, anderen Waschmitteladditiven und Wäschnachbehandlungsmitteln. Der Vorteil gegenüber den in der DE-44 08 360 offenbarten Polyestern aus rein aromatischen Carbonsäuren liegt in ihrer besseren biologischen Abbaubarkeit.

Durch die bei der Konfektionierung von Waschmitteln und Waschmitteladditiven, die die vorgenannten Polyester enthalten, häufig verwendeten Träger mit großen Oberflächen, wie z. B. kristallinen Alkalialumosilikaten (Zeolithen), tritt das Problem der Zersetzung und insbesondere der unkontrollierten exothermen Zersetzung durch Oxidation, infolge der großen Oberflächen und/oder katalytischen Wirkung der Trägermaterialien, verstärkt auf.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Waschmitteladditive zur Verfügung zu stellen, die amphiphile Polyester und Trägermaterialien mit großen inneren Oberflächen umfassen und vor exothermer Zersetzung durch Oxidation, auch bei erhöhten Temperaturen in Anwesenheit von Sauerstoff oder bei längerer Lagerung geschützt sind.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe gelöst wird, wenn man die angegebenen Komponenten in Kombination mit einem geeigneten Antioxidationsmittel verwendet.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Waschmittelbestandteil, umfassend:

- a) mindestens einen schmutzablösenden amphiphilen Polyester;
- b) mindestens ein Antioxidationsmittel, das ausgewählt ist unter Phenolen, Bisphenolen und Thiobisphenolen, die mit sterisch hindernden Gruppen substituiert sind, aromatischen Aminen, bevorzugt sekundäre aromatische Amine, und substituierten p-Phenylendiaminen, Phosphin-, Phosphit- und Phosphonitverbindungen, Ester der 3,3'-Thiodipropionsäure, Reduktonen und Metallionen-Desaktivatoren und
- c) einen Träger.

Geeignete amphiphile Polyester sind dem Fachmann bekannt. Sie haben vorzugsweise eine Molmasse M_w

von 1500 bis 60 000 und enthalten als hydrophile Einheiten Polyethylenglykol, Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid und/oder Butylenoxid mit Molmassen M_n von 500 bis 8000 und/oder Sulfogruppen enthaltende ein- oder mehrbasische Carbonsäuren und als hydrophobe Einheiten kondensierte Blöcke aus aromatischen mehrbasischen Carbonsäuren, gegebenenfalls in Kombination mit aliphatischen mehrbasischen Carbonsäuren und C_2 - bis C_4 -Alkylenglykolen und/oder 3- oder mehrwertigen Alkoholen.

Derartige Polyester werden z. B. in der US-A-3 557 039, EP-A-0 185 427, EP-A-0 241 984, EP-A-0 241 985, EP-A-0 272 033 und US-A-5 142 020 beschrieben.

Eine bevorzugte Klasse von teilweise kristallinen, amphiphilen Polymeren sind Polyester, die Einheiten von

- (1) Ethylenterephthalat und
- (2) Polyoxyethylenterephthalat von Polyethylenglykolen mit Molmassen M_n von 1000 bis 7500

im Gewichtsverhältnis (1) : (2) von 1 : 1 bis 1 : 25 enthalten.

Eine weitere bevorzugte Klasse von amphiphilen Polymeren sind die in der US-A-5 142 020 beschriebenen Polyester, die erhältlich sind durch Kondensation von

- (1) Carbonsäuren mit mindestens 2 Carboxylgruppen, deren Estern, Anhydriden oder Mischungen,
- (2) mindestens zweiwertigen Alkoholen und/oder Additionsprodukten von 1 bis 5 mol mindestens eines Alkylenoxids mit 2 oder 3 C-Atomen an 1 mol eines mindestens zweiwertigen Alkohols oder Mischungen und
- (3) wasserlöslichen Anlagerungsprodukten von 5 bis 80 mol mindestens eines Alkylenoxids an 1 mol C_8 - bis C_{24} -Alkohole, C_8 - bis C_{18} -Alkylphenole oder C_8 - bis C_{24} -Alkylamine

im Molverhältnis (1) : (2) : (3) von 100 : (25 bis 2500) : (5 bis 110) bei Temperaturen von mindestens 120°C bis zu Molmassen M_w von 4000 bis 50 000.

Insbesondere bevorzugt handelt es sich um Polyester, die (a) Estereinheiten aus Polyalkylenglykolen einer Molmasse von 500 bis 7500 und aliphatischen Dicarbonsäuren und/oder Monohydroxymonocarbonsäuren und (b) Estereinheiten aus aromatischen Dicarbonsäuren und mehrwertigen Alkoholen enthalten und Molmassen von 1500 bis 60 000, insbesondere 1500 bis 25 000 haben. Derartige Polyester sind in der WO-A-95/21880 beschrieben.

Geeignete Trägermaterialien sind vorzugsweise amorphe oder kristalline Alkalisilikate, wie Natriumorthosilikat oder Metasilikat, kristalline Alkalialumosilikate (Zeolithe), wie Natriumaluminiumsilikate, Phosphate und Polyphosphate, Alkalicarbonate, wie Natriumcarbonat, Polycarboxylate (Polyvinylcarbonsäuren), Alkalicitrate, Cellulosederivate, wie Carboxymethylcellulose, Alkylcellulosen oder Hydroxyalkylcellulosen und Alkalimetallsulfate, wie z. B. Natriumsulfat. Sie können einzeln oder in Mischungen von zwei oder mehreren eingesetzt werden.

Bevorzugt eingesetzte Träger sind synthetische, kristalline Alkalialumosilikate (Wessalith®-Typen der Fa. Degussa, z. B. Wessalith P oder SKS®-Typen der Fa. Hoechst).

Geeignete Antioxidationsmittel sind durch sterisch hindernde Gruppen substituierte Phenole, Bisphenole und Thiobisphenole; aromatische Amine, bevorzugt sekundäre aromatische Amine und substituierte p-Phenylendi-amine; Phosphorverbindungen mit dreiwertigem Phosphor, wie Phosphine, Phosphite und Phosphonite; Endiol-Gruppen enthaltende Verbindungen, sogenannte Reduktone, wie die Ascorbinsäure und ihre Derivate; Organo-schwefelverbindungen, wie die Ester der 3,3'-Thiodipropionsäure mit C_1 - C_{18} -Alkanolen, insbesondere C_{10} - C_{18} -Alkanolen; Metallionen-Desaktivatoren, die in der Lage sind, die Autooxidation katalysierende Metall-ionen, wie z. B. Kupfer, zu komplexieren, wie EDTA, Nitrilotriessigsäure etc.; und ihre Mischungen.

Bestimmte Antioxidationsmittel, z. B. solche, die Hydroxygruppen enthalten, können gegebenenfalls auch chemisch über miteinander reagierende funktionelle Gruppen an den amphiphilen Polyester oder den Träger gebunden werden. Bei Polyestern mit freien Carboxylendgruppen kann die Bindung z. B. durch direkte Umsetzung des Antioxidationsmittels mit dem Polyester unter Esterbildung erfolgen. Polyester oder Träger mit freien Hydroxylendgruppen können nach Umsetzung mit einem Di- oder Polyisocyanat, Dicarbonsäurechlorid oder Bisglycidylether an die Hydroxygruppen des Antioxidationsmittels gekoppelt werden.

Vorzugsweise umfaßt der erfindungsgemäße Waschmittelbestandteil eines oder mehrere der folgenden Antioxidationsmittel:

2,6-Di-tert.-Butylphenol, 2,6-Di-tert.-butyl-4-methoxyphenol, 2,6-Di-tert.-butyl-4-aminophenol, 4-Hydroxymethyl-2,6-di-tert.-butylphenol, 2-tert.-Butyl-4-methoxyphenol, 3-tert.-Butyl-4-methoxyphenol, 2-tert.-Butyl-4-methylphenol, 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenol, 2,3,6-Tri-tert.-butyl-4-methoxyphenol, 2,6-Di-tert.-butyl-4-nonylphenol, 2,4-Di-tert.-butyl-6-nonylphenol, Gallussäure, ein butyliertes Produkt von p-Kresol und Dicyclopentadien (Wingstay® LT 40, Fa. Goodyear), 2,2'-Methylenbis-(6-tert.-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylenbis-(4,6-dimethylphenol), 2,2'-Methylenbis-[4-methyl-6-(1-methylcyclohexyl)-phenol], 2,2'-Methylenbis-(4-ethyl-6-tert.-butylphenol), 1,1-Bis-(5-tert.-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan, 4,4'-Methylenbis-(3-methyl-6-tert.-butylphenol), 4,4'-Ethyldidenbis-(3-methyl-6-tert.-butylphenol), 4,4'-Methylen-bis-(2-methyl-6-tert.-butylphenol), 4,4'-Thiobis-(3-methyl-6-tert.-butylphenol), 4,4'-Thiobis-(2-methyl-6-tert.-butylphenol), 4,4'-Methylen-bis-(2,6-di-tert.-butylphenol), 4,4'-Butyldiden-bis-(2,6-di-tert.-butylphenol), 1,1,3-Tris-(2-methyl-4-hydroxy-5-tert.-butylphenyl)-butan, 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-benzol, N,N'-Bis-[(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)propionyl]-hexamethyldiamin, N,N'-Di-isopropyl-p-phenylendi-amin, N,N'-Di-(naphthyl-2)-p-phenylen-diamin, 4-(p-Toluolsulfonamido)-diphenylamin und (o-Tolyl)-biguanid, Triphenylphosphit, Diethylphosphit, Triphenylphosphit, Trisnonylphenylphosphit, Tris-(monononylphenylphosphit), Tris-(dinonylphenylphosphit), Tridecylphosphit, Triisodecylphosphit, Octyldiphenylphosphit, 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxybenzylphosphonsäurediethylester, 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxybenzylphosphonsäure-di-

n-octadecylester, Dilauryl-, Dilauryl-, Distearylester der 3,3'-Thiodipropionsäure, Ascorbinsäure, 5,6-Diacetylascorbinsäure, 6-Palmitoylascorbinsäure und Hydrochinonmonomethylether.

Besonders bevorzugt sind eines oder mehrere der folgenden Antioxidationsmittel:

Gallussäure, ein butyliertes Produkt von p-Kresol und Dicyclopentadien (Wingstay® LT 40, Fa. Goodyear), N,N'-Bis[(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionyl]-hexamethyldiamin, Ascorbinsäure, Triphenylphosphin, Hydrochinonmonomethylether und insbesondere 4,4'-Thiobis-[3-methyl-6-tert-butylphenol], 1,1,3-Tris-(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butylphenyl)butan und/oder 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-benzol.

Das auf das Gewicht bezogene Mischungsverhältnis von amphiphilem Polyester zu Träger liegt erfindungsgemäß im Bereich von 5 : 95 bis 95 : 5%, bevorzugt 10 : 90 bis 80 : 20% und insbesondere bevorzugt 15 : 85 bis 70 : 30%.

Die Menge an Antioxidationsmittel, bezogen auf das Gemisch aus Träger und Polyester, liegt bei den erfindungsgemäßen Mischungen im Bereich von 0,0001 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,002 bis 5 Gew.-%.

Gegenstand der Erfindung sind auch Waschmittel, die einen Waschmittelbestandteil gemäß der Erfindung gegebenenfalls mit weiteren Wasch- und Reinigungsmittelbestandteilen enthalten. Diese Mittel können in einer dem Fachmann bekannten Weise hergestellt werden und enthalten dann die Waschmittelbestandteile in solcher Menge, daß der amphiphile Polyester in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 0,5 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Waschmittels, vorhanden ist. Geeignete Wasch- und Reinigungsmittelbestandteile sind dem Fachmann bekannt, siehe z. B. Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, VCH, Weinheim 1983, 4. Aufl., S. 63—160. Dazu zählen unter anderem Stellmittel, wie z. B. Natriumsulfat, Seifen, Alkalien, wie z. B. Soda, Weichmacher, Entschäumer, Parfümöle, optische Aufheller, Enzyme, Bleichaktivatoren und Farbübertragungsinhibitoren.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der genannten Antioxidationsmittel der oben definierten Waschmittelbestandteile zum Schutz vor exothermer Zersetzung durch Oxidation infolge höherer Temperaturen bei der Herstellung oder bei der Lagerung in Gegenwart von Sauerstoff.

Die Waschmittelbestandteile liegen vorzugsweise als schütt- und rieselfähige Granulate vor. Ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Waschmittelbestandteile umfaßt das Aufschmelzen des amphiphilen Polyesters, vorzugsweise unter Stickstoffatmosphäre und das Vermischen mit dem Antioxidationsmittel und gegebenenfalls weiteren Hilfsstoffen. Die Mischung wird dann nach dem Abkühlen zur Herstellung einer rieselfähigen Formulierung mit dem Träger vermahlen.

Vorzugsweise erfolgt die Herstellung jedoch durch Aufbringen einer geschmolzenen Mischung aus dem amphiphilen Polyester und dem Antioxidationsmittel auf den Träger in einem Mischer oder in der Wirbelschicht. Bei der Mischergranulation ist die Mischungstemperatur mindestens so hoch wie die Erweichungstemperatur des Polyesters, während sie bei der Wirbelschichtgranulation höchstens so hoch wie die Erweichungstemperatur des Polyesters ist. Die Korngröße des erhaltenen staubarmen Granulats liegt bevorzugt bei 3 mm und geringer.

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Waschmittelbestandteile wird anhand der folgenden nicht einschränkenden Beispiele erläutert.

Der verwendete "soil-release"-Polyester war ein Copolyester mit einer Molmasse von etwa 9000 aus Terephthalsäure, Adipinsäure, Ethylenglykol und Polyethylenglykol (Molmasse etwa 4000), wie in der WO-A-95/21880 beschrieben.

a) Herstellung von Mischungen aus Polyester und Antioxidationsmittel

Der oben genannte Polyester wird unter Stickstoffatmosphäre bei 120°C aufgeschmolzen und mit den in Tabelle 1, Spalte 4, angegebenen Mengen an Antioxidationsmittel gemischt. Die Mischung mit dem Trägermaterial erfolgt nach einem der beiden folgenden, mit 1 und 2 bezeichneten Mischverfahren.

Mischverfahren 1

Nach dem Abkühlen der obigen Mischung werden 30 Gewichtsteile der Mischung mit 70 Gewichtsteilen eines kristallinen Alkalialumosilikats (Wessalith® P der Firma Degussa) innig vermahlen.

Mischverfahren 2

Die Compoundierung erfolgt in einem Intensivmischer der Firma Eirich Typ R02 unter Luftatmosphäre, wobei das Trägermaterial (Wessalith® P) mit 75 Gew.-% als Wirbelschicht vorgelegt wird. Die geschmolzene Mischung (25 Gew.-%), bestehend aus dem Polyester und Antioxidationsmittel, wird bei vorzugsweise 130°C und 15 bar über eine Düsenlanze in den Mischer eingedüst. Die Drehzahl des Tellers beträgt 42 min⁻¹, die des Wirblers 2500 min⁻¹. Nach 3 bis 5 Minuten ergibt die Granulation ein rieselfähiges Granulat, dessen Korngröße unterhalb 1,5 mm liegt und das als staubarm bezeichnet werden kann.

b) Messung der Wirkung der Antioxidation

Die Wirksamkeit der zugesetzten Antioxidationsmittel wurde mittels DSC (Differential Scanning Calorimetry) überprüft. Es wurden DSC-Diagramme in Gegenwart von Luft angefertigt (Platintiegel, Referenz Al₂O₃, Temperaturbereich 0 bis 350°C, Luftstrom 70 ccm/min, Aufheizrate 5°C/min). Der Vergleich der Wirksamkeit der Zusätze erfolgte durch Vergleich der Temperaturen, bei denen das erste exotherme Maxima in den DSC-Diagrammen erkennbar war. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben. Je höher die Temperaturen sind, desto

besser ist die Wirksamkeit der Antioxidantien.

Tabelle 1

Bei- spiel-Nr.	Antioxidans	Mischver- fahren	Menge Antioxidans (g/100 g Polymer)	1. Maximum /°C	ΔT zur Referenz
1	keines	1	-	175	-
2	keines	2	-	158	-
3	N,N'-Bis-[(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)propionyl]hexamethylen-diamin 1)	1	5,0	233	58
4	Gallussäure	1	5,0	233	58
5	1,1,3-Tris-(2-methyl-4-hydroxy-5-tert.-butylphenyl)butan 2)	1	5,0	244	69
6	1,1,3-Tris-(2-methyl-4-hydroxy-5-tert.-butylphenyl)butan 2)	1	1,8	216	41
7	4,4'-Thiobis-(3-methyl-6-tert.-butylphenol) 3)	1	5,0	254	79
8	4,4'-Thiobis-(3-methyl-6-tert.-butylphenol) 3)	1	1,8	234	59
9	Wingstay® LT 40 4)	1	5,0	246	71
10	Ascorbinsäure	1	5,0	198	23
11	1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)benzol 5)	1	0,5	183	8
12	1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)benzol 5)	1	1,8	207	32

Beispiel-Nr.	Antioxidans	Mischverfahren	Menge Antioxidans (g/100 g Polymer)	1. Maximum /°C	ΔT zur Referenz
13	1,1,3-Tris-(2-methyl-4-hydroxy-5-tert.-butylphenyl)butan 2)	2	0,5	178	20
14	1,1,3-Tris-(2-methyl-4-hydroxy-5-tert.-butylphenyl)butan 2)	2	1,8	201	43
15	4,4'-Thiobis-(3-methyl-5-tert.-butylphenol) 3)	2	0,5	191	33
16	4,4'-Thiobis-(3-methyl-6-tert.-butylphenol) 3)	2	1,8	222	64

1) Irganox® 1098 der Firma Ciba-Geigy

2) Topanol® CA der Firma ICI

3) Santonox® R der Firma Monsanto

4) Wingstay® LT 40 der Firma Goodyear

5) Irganox® 1330 der Firma Ciba-Geigy

Es ist ersichtlich, daß die Mischungen, in denen die erfindungsgemäßen Antioxidantien verwendet werden im Vergleich zur Referenz (Beispiele 1 und 2) ein höheres DSC-Maximum besitzen. Das bedeutet, daß die oxidative Zersetzung erst bei deutlich höherer Temperatur einsetzt.

Um die Wirkung der zugesetzten Antioxidationsmittel auch bei der Lagerung der Waschmittelbestandteile zu prüfen wurden adiabatische Wärmestaumessungen an Proben in 100 ml Drahtkörben bei einer Aufheizrate von 0,01 bis 0,02 K/min durchgeführt. Solche adiabatischen Warmlagerversuche geben die Verhältnisse in großen

Gebinden, wie sie z. B. unter den Produktionsbedingungen auftreten, besonders gut wieder. Als Maß für die Wirksamkeit der Antioxidationsmittel gibt die folgende Tabelle 2 die Temperatur T_{onset} wieder, bei der erstmalig eine durch exotherme Oxidation der Proben verursachte Wärmeproduktion meßbar ist.

Tabelle 2: adiabatische Wärmestaumessungen

Beispiel-Nr.	Antioxidans	Mischverfahren	Menge Antioxidans (g/100 g Polymer)	$T_{\text{onset}}/^{\circ}\text{C}$
17	keines	2	-	80
18	1,1,3-Tris-(2-methyl-4-hydroxy-5-tert.-butylphenyl)butan 2)	2	0,5	110
19	4,4'-Thiobis-(3-methyl-6-tert.-butylphenol) 3)	2	0,2	110
20	4,4'-Thiobis-(3-methyl-6-tert.-butylphenol) 3)	2	0,5	130

2) Topanol® CA der Firma ICI

3) Santonox® R der Firma Monsanto

Die Werte aus den Versuchen unter adiabatischen Warmlagerbedingungen, die gut zur Darstellung der Verhältnisse in großen Gebinden geeignet sind, zeigen, daß die erfindungsgemäßen Zusätze auch bei der

Lagerung von großen Produktionsmengen wirksam sind.

c) Beschreibung der Waschversuche

- 5 Der Einfluß des Antioxidationsmittel-Zusatzes wurde in einer Reihe von Waschversuchen überprüft.
 Die schmutzablösenden Eigenschaften der Polymere wurden in einem Waschtest ermittelt.
 Hierzu wurden die Prüfgewebe 3 mal vorgewaschen (Waschbedingungen siehe Tabelle 3).
 Die Prüfgewebe wurden mit gebrauchtem Motoröl angeschmutzt. Dieses ließ man 20 h einwirken und
 bestimmte die Remission dieser Gewebe mit einem Photometer der Fa. Data Color (R1). Danach wurde
 10 nochmals gewaschen und die Remission gemessen (R2). Die Schmutzablösung S in % wurde nach der Formel $S = (R3 - R2) / (R1 - R2) \times 100$ berechnet.

Tabelle 3

Waschbedingungen

15	Waschgerät	Launder-o-meter
	Waschmittel	Persil® Color (Firma Henkel KGaA)
	Waschmittelflotte	250 ml
20	Waschmitteldosierung	5 g/l
	Waschdauer	30 min
	Waschtemperatur	60°C
	Vorwaschzyklen	3
25	Prüfgewebe	10 g Baumwolle 5 g, Polyester/Baumwolle, 5 g Polyester
	Anschmutzung	0,2 g gebrauchtes Motoröl
	Polymerzusatz	1% (100% wirksame Substanz), die Menge Polymer bezieht sich auf die eingesetzte Waschmittelmenge

- 30 Die Ergebnisse in Tabelle 4 zeigen, daß bei Zusatz von Polymer in allen Fällen eine Schmutzablösung von über 70% erreicht wird.

Tabelle 4: Schmutzablösende Wirkung

R1 = 81,2

Beispiel Nr.	Polymer aus Beispiel nach Tabelle 1	Antioxi-dans	Menge Antl- oxidans (%)	Mischver- fahren	Remission R2	Remission R3	Schmutzablö- sung 9 (%)
21	----	----	----	----	22,8	44,3	36,8
22	2	----	----	2	22,3	67,4	76,6
23	13	1,1,3-Tris-(2-me- thyl-4-hy- droxy-5-tert.-bu- tylphenyl)butan 2)	0,5	2	22,0	63,8	70,7
24	14	1,1,3-Tris-(2-me- thyl-4-hy- droxy-5-tert.-bu- tylphenyl)butan 2)	1,8	2	22,3	66,6	73,2
25	----	1,1,3-Tris-(2-me- thyl-4-hy- droxy-5-tert.-bu- tylphenyl)butan 2)	5,0	2	21,9	65,3	73,1
26	15	4,4'-Thio- bis-(3-me- thyl-6-tert.-bu- tylphenol) 3)	0,5	2	22,1	65,3	73,1

Beispiel Nr.	Polymer aus Beispiel nach Tabelle 1	Antioxidans	Menge Anti- oxidans (%)	Mischver- fahren	Remission R2	Remission R3	Schmutzablö- sung S (%)
27	16	4,4'-Thio- bis-(3-me- thyl-6-tert.-bu- tylphenol) 3)	1,8	2	22,0	64,7	72,0
28	---	4,4'-Thio- bis-(3-me- thyl-6-tert.-bu- tylphenol) 3)	5,0	2	22,1	65,7	73,7

2) Topanol® CA der Firma ICI

3) Santonox® R der Firma Monsanto

Die vergraugungsinhibierende Wirkung wurde folgendermaßen geprüft:

Das Prüfgewebe wurde zusammen mit einer Standardanschmutzung einer Serie von 3 Wäschen unterzogen. Das Schmutzgewebe wurde nach jeder Wäsche erneuert, wobei das Prüfgewebe mit jeder Wäsche stärker anschmutzte. Der Weißgrad des Prüfgewebes nach der 3. Wäsche diente zur Beurteilung des Anschmutzungsgrades. Die photometrische Messung der Remission in Prozent wurde mit einem Photometer der Fa. Datacolor bei der Wellenlänge 460 nm gemessen (Barium-Primarweißstandard nach DIN 5033). Das bei den Versuchen

verwendete Testwaschmittel hatte folgende Zusammensetzung:

Tabelle 5

Zusammensetzung des Testwaschmittels

	(%)	
Na-C ₁₀ —C ₁₃ -Alkylbenzolsulfonat	9,0	10
C ₁₃ —C ₁₅ -Fettalkohol + 7 EO	6,6	
Zeolith A	45,0	
Na-carbonat	7,0	
Mg-silikat	0,8	15
Na-citrat	12,0	
Seife	1,8	

Die Formulierung wurde rechnerisch mit H₂O auf 100% ergänzt.

Tabelle 6

Prüfbedingungen

Waschgerät	Launder-o-meter	
Waschflotte	250 ml	25
Waschmitteldosierung	6 g/l	
Wasserhärte	16,8°d	
Flottenverhältnis	1 : 12,5	
Waschtemperatur	60°C	30
Waschdauer	30 min	
Waschzyklen	3	
Prüfgewebe	5 g Baumwolle, 2,5 g Polyester/Baumwolle, 2,5 g Polyester	
Testgewebe	10 g WFK 10C (Standardanschmutzung der Wäschereiforschungsanstalt Krefeld) bei jedem Zyklus erneuert	35
Polymerzusatz	1,0% (wirksame Substanz)	

Tabelle 7 zeigt die deutliche Erhöhung der Remission von Polyester nach Zugabe von 1% Polymer (wirksame Substanz).

Tabelle 7: Vergrauungsinhibierende Wirkung
Ungewaschenes PES-Gewebe: R = 75,4%

Bei- spiel Nr.	Polymer aus Beispiel nach Tabelle 1	Antioxidans	Menge Anti- oxidans (%)	Mischverfahren	Remission R (%)
29	---	---	---	---	34
30	2	---	---	2	62
31	13	1,1,3-Tris-(2-methyl-4-hy- droxy-5-tert.-butylphenyl)butan 2)	0,5	2	60
32	14	1,1,3-Tris-(2-methyl-4-hy- droxy-5-tert.-butylphenyl)butan 2)	1,8	2	59
33	---	1,1,3-Tris-(2-methyl-4-hy- droxy-5-tert.-butylphenyl)butan 2)	5,0	2	61
34	15	4,4'-Thiobis-(3-methyl-6-tert.- butylphenol) 3)	0,5	2	61
35	16	4,4'-Thiobis-(3-methyl-6-tert.- butylphenol) 3)	1,8	2	57
36	---	4,4'-Thiobis-(3-methyl-6-tert.- butylphenol) 3)	5,0	2	56

2) Topanol® CA der Firma ICI

3) Santonox® R der Firma Monsanto

Der Einfluß auf die Primärwaschkraft wurde an 8 Standardanschmutzungen getestet.

Folgende Testgewebe wurden geprüft: EMPA 101, EMPA 104, EMPA 112, EMPA 116 von der Eidgenössi-
schen Materialprüfungs- und Versuchsanstalt (St. Gallen, Schweiz);
WFK 10D, WFK 20D, WFK 30D, WFK 10C von der Wäschereiforschungsanstalt Krefeld.

Tabelle 8

Waschbedingungen

Waschgerät	Launder-o-meter	5
Waschmittel	Persil Color (Firma Henkel KGaA)	
Waschmitteldosierung	6 g/l	
Wasserhärte	16,8°d	
Waschdauer	30 min	10
Waschtemperatur	60°C	
Flottenverhältnis	1 : 12,5	
Ballastgewebe	10 g Baumwolle	
Testgewebekombination	5 g EMPA 101, 5 g WFK 10D	15
	5 g EMPA 104, 5 g WFK 20D	
	5 g EMPA 112, 5 g EMPA 116	
	5 g WFK 10C, 5 g WFK 30D	

Tabelle 9

Waschergebnisse

Die Ergebnisse aus Tabelle 9 zeigen, daß durch Zusatz von 1% Polymer (wirksame Substanz) die Primärwaschkraft verbessert wird. Dazu wurden die gewaschenen Prüfgewebe mit einem Photometer der Fa. Datacolor (Elrepho® 2000) bei einer Wellenlänge von 460 nm vermessen. Angegeben sind in der Ergebnistabelle jeweils die Summenwerte der auf den einzelnen Prüfgeweben durch Mehrfachmessung erhaltenen Remissionsmittelwerte.

Tabelle 9: Einfluß auf die Primärwaschkraft

Beispiel Nr.	Polymer aus Beispiel nach Tabelle 1	Antioxidans	Menge Antioxidans (%)	Mischverfahren	Summe R (8 Testgewebe)
37	---	---	---	---	405
38	13	1,1,3-Tris-(2-methyl-4-hydroxy-5-tert.-butylphenyl)butan 2)	0,5	2	409
39	14	1,1,3-Tris-(2-methyl-4-hydroxy-5-tert.-butylphenyl)butan 2)	1,8	2	427
40	---	1,1,3-Tris-(2-methyl-4-hydroxy-5-tert.-butylphenyl)butan 2)	5,0	2	423
41	15	4,4'-Thiobis-(3-methyl-6-tert.-butylphenol) 3)	0,5	2	413
42	16	4,4'-Thiobis-(3-methyl-6-tert.-butylphenol) 3)	1,8	2	413
43	---	4,4'-Thiobis-(3-methyl-6-tert.-butylphenol) 3)	5,0	2	419

2) Topanol® CA der Firma ICI

3) Santonox® R der Firma Monsanto

Es ist ersichtlich, daß Compounds aus schmutzablösend wirkenden Polyestern auf anorganischen Trägern durch die Verwendung von Antioxydanzien nicht in ihrer schmutzablösenden oder vergrauungsinhibierenden oder in ihrer Primärwasch-Wirksamkeit beeinträchtigt werden.

1. Waschmittelbestandteil, umfassend:
 - a) mindestens einen schmutzablösenden amphiphilen Polyester;
 - b) mindestens ein Antioxidationsmittel, das ausgewählt ist unter Phenolen, Bisphenolen und Thio- 5
bisphenolen, die mit sterisch hindernden Gruppen substituiert sind,
aromatischen Aminen, bevorzugt sekundäre aromatische Amine, und substituierten p-Phenylendiami-
nen,
Phosphin-, Phosphit- und Phosphonitverbindungen, 10
Ester der 3,3'-Thiodipropionsäure,
Reduktonen und
Metallionen-Desaktivatoren und
c) einen Träger.
2. Waschmittelbestandteil nach Anspruch 1, worin das Antioxidationsmittel eine der folgenden Verbindun- 15
gen ist:
2,6-Di-tert-butylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxyphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-aminophenol, 4-Hydrox-
ymethyl-2,6-di-tert-butylphenol, 2-tert-Butyl-4-methoxyphenol, 3-tert-Butyl-4-methoxyphenol, 2-tert-Bu-
tyl-4-methylphenol, 2,4,6-Tri-tert-butylphenol, 2,3,6-Tri-tert-butyl-4-methoxyphenol, 2,6-Di-tert-butyl-
4-nonylphenol, 2,4-Di-tert-butyl-6-nonylphenol, Gallussäure, ein butyliertes Produkt von p-Kresol und
Dicyclopentadien, 2,2'-Methylenbis-(6-tert-butyl-4-methylphenol) 2,2'-Methylenbis-(4,6-dimethylphenol), 20
2,2'-Methylenbis-[4-methyl-6-(1-methylcyclohexyl)-phenol], 2,2'-Methylenbis-(4-ethyl-6-tert-butylphenol),
1,1-Bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan, 4,4'-Methylenbis-(3-methyl-6-tert-butylphenol),
4,4'-Ethylidenbis-(3-methyl-6-tert-butylphenol), 4,4'-Methylenbis-(2-methyl-6-tert-butylphenol), 4,4'-Thio-
bis-(2,6-di-tert-butylphenol), 4,4'-Thiobis-(3-methyl-6-tert-butylphenol), 4,4'-Thiobis-(2-methyl-6-tert-bu-
tylphenol), 4,4'-Methylenbis-(2,6-di-tert-butylphenol), 4,4'-Butylidenbis-(2,6-di-tert-butylphenol), 25
1,1,3-Tris-(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butylphenyl)-butan, 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hy-
droxybenzyl)-benzol, N,N'-Bis-[(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionyl]-hexamethyldiamin,
N,N'-Di-isopropyl-p-phenylendiamin, N,N'-Di-(naphthyl-2)-p-phenylendiamin, 4-(p-Toluolsulfonamido)-di-
phenylamin und (o-Tolyl)-biguanid, Triphenylphosphin, Diethylphosphit, Triphenylphosphit, Tris-nonylp-
henylphosphit, Tris-(monononylphenylphosphit), Tris-(dinonylphenylphosphit), Tridecylphosphit, Triode- 30
cylphosphit, Octyl-diphenylphosphit, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonsäurediethylester, 3,5-Di-
tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonsäuredi-n-octadecylester, Dilauryl-, Dimyristyl- und Distearylester der
3,3'-Thiodipropionsäure, Ascorbinsäure, 5,6-Diacetylascorbinsäure, 6-Palmitoylascorbinsäure und Hydro-
chinonmonomethylether.
3. Waschmittelbestandteil nach Anspruch 1 oder 2, worin das Antioxidationsmittel eine der folgenden 35
Verbindungen ist:
Gallussäure, ein butyliertes Produkt von p-Kresol und Dicyclopentadien, 4,4'-Thiobis-(3-methyl-6-tert-bu-
tylphenol), 1,1,3-Tris-(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butylphenol)butan, N,N'-Bis[(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-
phenyl)propionyl]-hexamethyldiamin, 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-ben-
zol, Ascorbinsäure, Triphenylphosphin und Hydrochinonmonomethylether. 40
4. Waschmittelbestandteil nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin das Antioxidationsmittel
4,4'-Thiobis-(3-methyl-6-tert-butylphenol), 1,1,3-Tris-(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butylphenyl)butan und/
oder 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-benzol ist.
5. Waschmittelbestandteil nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin der schmutzablösende Poly- 45
ester Blöcke aus
Ester-Einheiten aus Polyalkylenglykolen mit einer Molmasse von 500 bis 7500 und aliphatischen Dicarbon-
säuren und/oder Monohydroxycarbonsäuren und
Ester-Einheiten aus aromatischen Dicarbonsäuren und mehrwertigen Alkoholen
aufweist und eine Molmasse von 1500 bis 60 000 hat.
6. Waschmittelbestandteil nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin der Träger ausgewählt ist 50
unter amorphen oder kristallinen Alkalisilikaten, kristallinen Alkalialumosilikaten, Phosphaten und Poly-
phosphaten, Alkalicarbonaten, Polycarboxylaten, Alkalicitraten, Cellulosederivaten, und Mischungen da-
von.
7. Waschmittelbestandteil nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das auf das Gewicht bezoge- 55
ne Mischungsverhältnis von Polyester zu Träger 5 : 95 bis 95 : 5%, bevorzugt 10 : 90 bis 80 : 20% und
insbesondere 15 : 85 bis 70 : 30% beträgt.
8. Waschmittelbestandteil nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Antioxidationsmittel b),
bezogen auf das Gemisch aus Träger und Polyester, 0,0001 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,002 bis 5 Gew.-%
beträgt.
9. Waschmittel, enthaltend einen Waschmittelbestandteil nach einem der Ansprüche 1 bis 8, gegebenenfalls 60
zusammen mit weiteren Wasch- und Reinigungsmittelbestandteilen.
10. Verwendung eines wie in einem der Ansprüche 1 bis 5 definierten Antioxidationsmittels zum Schutz
eines Waschmittelbestandteils, der einen schmutzablösenden amphiphilen Polyester und einen Träger
umfaßt, vor exothermer Zersetzung durch Oxidation bei der Herstellung oder der Lagerung in Gegenwart 65
von Sauerstoff.
11. Verfahren zur Herstellung eines Waschmittelbestandteils nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch
gekennzeichnet, daß man den Polyester a) in flüssigem Zustand mit dem Antioxidationsmittel b) vermischt
und die Mischung nach dem Abkühlen mit dem Träger c) vermahlt.

12. Verfahren zur Herstellung eines Waschmittelbestandteils nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man eine geschmolzene Mischung aus Polyester a) und Antioxidationsmittel b) auf den Träger aufbringt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65